

## **Выводы.**

По результатам экспериментов определена последовательность операций технологического процесса гидроформования, подобрано оборудование и оснастка для изготовления панельных элементов и контроля качества сборки и сварки. Для одной из основных операций – сварки точек – рекомендуется специальный двухдуговой манипулятор УД-424 УХЛ4 конструкции ИЭС им. Е.О. Патона с модернизированной горелкой для сварки неплавящимся вольфрамовым электродом без присадки. Результаты выполненных исследований использованы при разработке технического проекта комплексной вакуум-выпарной установки с аппаратами пленочного типа для упаривания черных сульфатных щелоков. Технология и оснастка позволяют организовать отечественное производство оборудования с панельными греющими элементами.

**Список литературы:** 1. Федоткин Л.Н. Пленочные теплообменные аппараты и пути интенсификации теплообмена в них. / Л.Н. Федоткин, В.Ф. Фирисюк. – К.: Техника, 1969. – 92 с.

*Поступила в редколлегию 25.03.10*

УДК 66.011

**О.И. НЕВШУПА, Д.В. БОБКОВ**, канд. техн. наук,  
**В.А. КАЧАНОВ**, канд. хим. наук, **Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,  
**С.Е. БОГУЧАРОВА, Н.Е. ЗАГОРУЛЬКО, Е.К. ГВОЗДИКОВА,**  
**В.Ю. КОЗИН,**  
**Л.С. МОЛОДЦОВА**, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

## **РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИРКОНИЯ**

Об'єктом досліджень є водний рафікатний розчин, отриманий на стадії екстракції цирконію та гафнію, якій містить сполуки з'єднань, алюмінію, заліза, титану, нікелю. Проведені дослідження і отримані практичні результати по концентруванню, перегонці і ректифікації рафікатних розчинів азотної кислоти та утилізації кубових залишків.

Объектом исследования является рафинатный раствор, получаемый на стадии экстракции циркония и гафния, содержащий с примесями соединения, алюминия, железа, титана, никеля. Проведение

ны исследования и получены практические результаты по концентрированию, перегонке и ректификации рафинатных растворов азотной кислоты, проверке пожароопасности и утилизации кубовых остатков.

The object of research is rafinatnyy aqueous solution obtained at the stage of extraction of zirconium and hafnium compounds which contain compounds of aluminum, iron, titanium, nickel. Conducted research and practical results obtained by concentration, distillation and rectification rafinatnyh solutions of nitric acid and waste residue disposal.

**Решаемые проблемы.** Объектом исследования является рафинатный раствор азотной кислоты, получаемый на стадии экстракции циркония и гафния, содержащий с примесями соединения, алюминия, железа, титана, никеля. Данный раствор не может быть использован в технологическом цикле и подлежит регенерации. Литературные данные по регенерации отработанной азотной кислоты отсутствуют. Из опыта разработок ОАО «УкрНИИхиммаш» наиболее перспективным является метод термического обессоливания.

**Постановка задачи.** Целью данной работы является определение физико-химических свойств отработанных растворов азотной кислоты, определение параметров, режимов, условий разделения парогазовой смеси, содержащей 18 – 20 % массовых  $\text{HNO}_3$  и  $0,12 \text{ г/дм}^3$  ионов фтора, с целью получения дистиллята и очищенного раствора азотной кислоты с концентрацией 47 % и разработка способа утилизации кубовых остатков.

**Методика исследований.** Методика концентрирования растворов азотной кислоты. Концентрирование растворов азотной кислоты в диапазоне концентраций (масс. % по основному веществу) от 22 до 65 производили в соответствии с разработанной программой на экспериментальной установке, смонтированной в химической лаборатории ОАО «УкрНИИхиммаш». Экспериментальная установка состоит из: реактора изготовленного из титана ВТ1 – 0 (представляет собой цилиндрическую емкость, вместимостью  $5 \text{ дм}^3$ , со встроенным погружным фторопластовым кипятильником, площадью поверхности теплообмена  $0,12 \text{ м}^2$ ); холодильника – конденсатора для конденсации вторичных паров (площадь поверхности теплообмена  $0,3 \text{ м}^2$ , изготовлен из стали 12Х18Н10Т); колбы – приемника для сбора конденсата вторичных паров (вместимость  $2 \text{ дм}^3$ ; изготовлена из стекла).

Режим концентрирования контролировали термометром со шкалой  $0 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  и ценой деления  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ , для чего в корпусе реактора вмонтирована гильза для установки термометра.

Контроль концентрации раствора азотной кислоты осуществляли грубо по объему полученного конденсата, температуре кипения и точно титриметрическим способом 0,1 н раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым. Температуру кипения определяли с помощью ртутного термометра с шкалой 0 – 200 °С. Отделение осадка проводили на вакуум-фильтре и фильтре Шота.

Fe, Ti, Al – определяли фотоколориметрическим методом; Ni и Cr – атомно-абсорбционным методом; Zr – рентгенофлуоресцентным методом; фтор – потенциометрическим методом с фтор селективным электродом.

Кинематическую вязкость определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Определение плотности проводили с помощью набора ареометров и пикнометрически.

Теплоемкость раствора определялась следующим образом.

В термостатированную емкость заливается теплая вода известного объема (300 – 400 мл) и измеряется температура ( $T_{исх.}$ ). Емкость с исследуемой жидкостью объемом 50 – 100 мл при комнатной температуре, которую измеряют вторым термометром, помещают в ту же емкость. Жидкость нагревается в результате контакта с водой до балансовой температуры ( $T_{ср}$ ), которая фиксируется одновременно двумя термометрами в воде и в исследуемой жидкости.

Получение очищенной азотной кислоты концентрацией не менее 47 % масс и проводили на лабораторной установке, предназначенной для отработки режимов ректификации азотной кислоты. Установка состоит из ректификационной колонны высотой 1,5 м, диаметром 80 мм, испарителя  $F = 0,82 \text{ м}^2$  и дефлегматора  $F = 2 \text{ м}^2$ . В колонну в качестве питания подается вторичный пар, содержащий 18 – 20 масс. %  $\text{HNO}_3$ . Колонна оснащена контактными устройствами – ситчато-клапанными тарелками, на которых происходит массообмен, в результате которого образуется водяной пар, содержащий фтороводородную кислоту HF и 0,1 % раствор азотной кислоты. Пар выходит из верхней части колонны, раствор азотной кислоты стекает в кубовую ее часть. Часть азотной кислоты из куба колонны поступает в испаритель, где перегревается и поступает обратно в кубовую часть колонны. Водяной пар из колонны поступает в дефлегматор, где конденсируется. Часть полученного дистиллята поступает на верхнюю тарелку в качестве флегмы. Испаритель представляет собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник, в трубки которого поступает раствор азотной кислоты, а в межтрубное пространст-

во подается греющий пар.

Дефлегматор представляет собой горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник, в межтрубное пространство которого подается вода.

Обработка кубовых остатков. Оработку процесса утилизации кубовых остатков проводили на двухшнековой реакторно-смесительной машине (рис. 1).

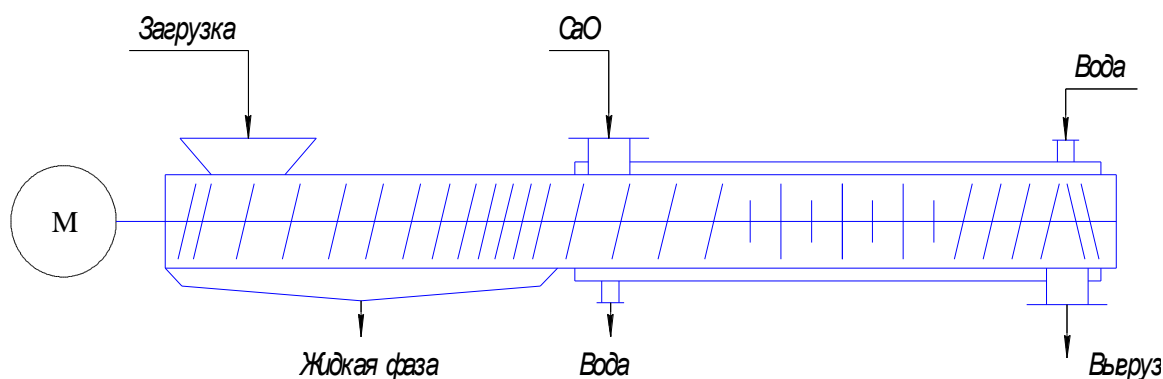


Рис. 1. Двухшнековая реакторно-смесительная машина

Аппарат состоит из корпуса, двух шнеков, раздвоителя мощности, привода и рамы.

Внутренняя поверхность секций корпуса выполнена в виде цилиндров, пересекающихся по образующей. Корпус состоит из двух типов секций, имеющих разное предназначение. Первый тип – фильтрующая – имеет отверстия, через которые удаляется жидкая фаза. Второй тип – смесительная, снабженная рубашкой, с помощью которой отводится тепло, выделяемое в результате реакции нейтрализации.

Внутри корпуса машины установлены два взаимозацепляющихся шнека, которые представляют собой валы с агрегатируемыми на них с помощью шпонок червячными насадками с правой и левой нарезкой витков и смесительными элементами – кулачками (могут быть различной конфигурации). При этом витки одного шнека входят с расчетным минимальным зазором во впадины другого и наоборот, что обеспечивает надежную очистку шнеков от материала и в тоже время транспортирование его. Шнеки приводятся во вращение раздвоителем мощности. Валы раздвоителя соединены с валами шнеков с помощью шлицевых муфт. Привод включает в себя стандартный электродвигатель и редуктор, установленные на раме. Исходный материал подается внутрь аппарата, подхватывается витками шнека и продвигается в на-

правлении выгрузки. По мере продвижения объем витка уменьшается, и жидкая фаза через отверстия в корпусе фильтруется, собирается в поддоне и удаляется из аппарата, а твердая фаза смешивается с нейтрализатором и выгружается из аппарата.

Экспериментальная часть. На исследования поступили растворы азотной кислоты концентрацией 23 – 25, 35, 56, 62 – 65, 47 масс. %.

Физико-химические характеристики исходного, промежуточного и конечного продуктов приведены в табл. 1 [1 - 2].

Таблица 1

Физико-химические свойства растворов азотной кислоты

№ п/п	Концентрация, масс. %	Плотность (30 °С), г/см <sup>3</sup>	Темпера- тура кипения, °С	Коэффици- ент динами- ческой вязкости (30 °С), спз	Удельная теплоемкость, $\frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$ , (40 °С)	Теплопро- водность, 100 °С, $\frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}$ *
1	25	1,14	104	1,07	0,802	0,509
2	35	1,209	108	1,25	0,76	0,473
3	56	1,39	119	1,69	0,682	0,4
4	Регенериро- ванная кислота (47 %)	1,31	114	1,6	0,693	0,418
5	Конденсат	1,001	100	1,001	0,998	0,535

\* – теплопроводность принята по литературным данным

Концентрирование и перегонка раствора азотной кислоты. Для исследования заказчиком представлен раствор азотной кислоты следующего состава:  $\text{HNO}_3$  – 424 г/дм<sup>3</sup>, ТБФ – 0,03 г/дм<sup>3</sup>, Zr – 0,7 г/дм<sup>3</sup>, Al – 0,013 г/дм<sup>3</sup>, Fe – 0,12 г/дм<sup>3</sup>, Ni – 0,022 г/дм<sup>3</sup>, Cr – 0,006, г/дм<sup>3</sup>, F – 0,1 г/дм<sup>3</sup>, Si – 0,04 г/дм<sup>3</sup>. В связи этим, для достижения требуемой концентрации (не менее 47 масс. %) принят процесс упаривания раствора отработанной азотной кислоты под атмосферным давлением.

На опытной установке был отработан процесс одноступенчатого упаривания раствора азотной кислоты до азеотропной смеси 68,4 % [3]. В установку было помещено 3 дм<sup>3</sup> 35 % исходной отработанной азотной кислоты. Объем куба после упаривания составил 0,85 дм<sup>3</sup>. В процессе упаривания наблюдалось образование хлопьевидной массы органического происхождения в объеме и выпадение кристаллов солей металлов.

В связи с этим было проведено концентрирование раствора азотной кислоты в две стадии:

- На первой стадии концентрирование раствора азотной кислоты в диапазоне концентраций (масс. % по основному веществу) от 35 до 50 – 51. Упаривание проводили при начальной температуре  $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$  и до температуры  $t = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствующей концентрации раствора азотной кислоты 50 – 51 %, упаренный раствор фильтровался на фильтре Шота, осадок представляет собой пленки и волокна органического происхождения (органическая взвесь). Осадок имеет следующий состав:  $\text{Zr} = 0,07\text{ } \%$ ,  $\text{Al} = 0,125\text{ } \%$ ,  $\text{Fe} = 0,01\text{ } \%$ ,  $\text{Cr} = 0,034$ ,  $\text{Ni} = 1,2\text{ } \%$ . Вторичный конденсат содержит 22 – 25 масс. % азотной кислоты и  $0,12\text{ г/дм}^3$  ионов фтора. Количество влажного осадка, образующегося в процессе концентрирования кислоты, достигает 3,9 г из 1 л исходной 35 % азотной кислоты. Масса сухого осадка составляет 0,8 г с литра исходной 35 % отработанной азотной кислоты. После отмывки дистиллированной водой и сушки нерастворимого остатка масса его составила 0,35 – 0,45 г на 1 литр исходной кислоты. Сухой осадок содержит 24 % циркония. Результаты исследований представлены в табл. 2.

- На второй стадии было проведено концентрирование фильтрата раствора азотной кислоты в диапазоне концентраций (% масс. по основному веществу) от 50 – 51 до 62 – 65, что соответствует температуре кипения  $t = 122\text{ }^{\circ}\text{C}$  (результаты эксперимента представлены в табл. 3).

Таблица 2

Результаты исследований по концентрированию рафинатного раствора на первой стадии

№ п/п	Объем упариваемого раствора, $V\text{ (дм}^3\text{)}$	Концентрация азотной кислоты в упариваемом растворе, %	Объем кубового остатка, $V\text{ (дм}^3\text{)}$	Концентрация азотной кислоты в кубовом остатке, %	Объем конденсата, $V\text{ (дм}^3\text{)}$	Концентрация азотной кислоты в конденсате, %
1	3	35	1,5	50	1,5	22
2	3	35	1,4	52	1,6	23,5
3	3	35	1,6	49	1,4	20

Образовавшийся влажный осадок следующего состава:  $\text{Zr} = 0,78\text{ } \%$ ,  $\text{Al} = 0,04\text{ } \%$ ,  $\text{Fe} = 2,138\text{ } \%$ ,  $\text{Cr} = 0,73$ ,  $\text{Ni} = 0,541\text{ } \%$ .  $\text{Ti} = 0,1\text{ } \%$  отфильтрован. 62 % азотная кислота после фильтрации содержит:  $\text{Zr} - 1\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Ti} - 0,215\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Al} - 0,337\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Fe} - 0,5\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Ni} - 0,08\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Cr} - 0,04\text{ г/дм}^3$ . Фильтрат упаривался досуха. Суммарная масса сухого осадка,

образовавшегося на второй стадии (после упарки досуха), равна – 13,75 г на 1 литр исходной 35 % азотной кислоты.

Таблица 3

Результаты исследований по концентрированию рафинатного раствора на второй стадии

№ п/п	Объем упариваемого раствора, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в упариваемом растворе, %	Объем кубового остатка, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в кубовом остатке, %	Объем конденсата, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в конденсате, %
1	1,5	50	1,04	60	0,46	55
2	1,5	50	0,9	65	0,6	60
3	1,5	50	0,95	62	0,55	57

В процессе получения 62 – 65 % азотной кислоты образовывался вторичный конденсат азотной кислоты концентрацией 55 – 60 %.

Ионов фтора в конденсате не обнаружено.

В кубовом остатке, образующемся в процессе перегонки, содержится порядка 0,2 г циркония на 1 литр исходной 35 % азотной кислоты.

Ввиду того, что минимальное значение концентрации отработанной азотной кислоты составляет 22 – 25 %, а концентрация кислоты, предоставленная заказчиком, составляет 35 %, была проведена отработка процесса концентрирования на модельном растворе концентрацией 22 – 25 %.

Модельный раствор готовился разбавлением дистиллированной водой 35 % раствора азотной кислоты предоставленного заказчиком.

Результаты эксперимента представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследований по концентрированию модельных растворов

№ п/п	Объем упариваемого раствора, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в упариваемом растворе, %	Объем кубового остатка, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в кубовом остатке, %	Объем конденсата, V (дм <sup>3</sup> )	Концентрация азотной кислоты в конденсате, %
1	3	23	1,8	36	1,2	3
2	3	23	1,82	35	1,18	2,8
3	3	23	1,85	34,8	1,15	3,1

Полученную на первой стадии упаривания модельных растворов 35 % азотную кислоту упаривали до концентрации 56 %.

Для этого  $1,8 \text{ дм}^3$  35 % азотной кислоты упарили до концентрации 56 %, объем кубового остатка составил  $1,31 \text{ дм}^3$ , концентрация азотной кислоты в конденсате составила 18 – 20 %.

Конденсат направляется на ректификацию для очистки и концентрирования азотной кислоты до 47 – 50 %.

Получение очищенной азотной кислоты методом ректификации.

Ректификационная колонна предназначена для проведения разделения вторичного пара, выходящего с вакуум-выпарных установок и содержащего 4,9 масс. %  $\text{HNO}_3$  и 33,5 масс. %  $\text{HNO}_3$ , на водяной пар, содержащий не более 0,1 масс. %  $\text{HNO}_3$ , и 47%-ный раствор азотной кислоты.

Процесс ректификации должен производиться под вакуумом.

На экспериментальной установке был отработан и проверен режим процесса ректификации.

На колонну подали 17,8 кг кислоты 33,5 масс. %  $\text{HNO}_3$ , в результате образовалось: куб – 7,8 кг 48 масс. %  $\text{HNO}_3$ , и 10 кг дистиллята с содержанием азотной кислоты не более 0,1 масс. %.

По диаграмме равновесия X-Y (рис. 2) между жидкостью и паром по ЛЛК для раствора азотной кислоты и рабочей линии укрепляющей части ректификационной колонны определены  $X_F$ ,  $X_W$ , а также количество теоретических тарелок в укрепляющей и исчерпывающей части колонны.

Укрепляющая часть колонны ~ 3,1 тарелки; исчерпывающая часть – 2 тарелки.

К.п.д. ситчато-клапанной тарелки  $\approx 60 \%$ , следовательно количество практических тарелок составит не менее 10 шт.

На основании расчетов был предложен вариант работы установки ректификации под вакуумом.

Температура верха колонны 45 – 57 °С, низа 60 – 76 °С, работает под вакуумом.

Отработка процесса нейтрализации кубового остатка солей. В реакторно-смесительную машину поместили 200 г суспензии нитратов металлов (Fe, Na, Cr, Al, Zn) и органических примесей (кубовый остаток) полученной при упаривании регенерируемого раствора азотной кислоты, содержащей около 40 % азотной кислоты, а так же осадок, полученный на стадии каустификации отработанного раствора едкого натра.



Добавление осадка полученного на стадии каустификации проводили до получения смеси с рН 7 – 8.

На нейтрализацию пошло 480 г кубового остатка влажностью 37 – 40 %.

Таким образом, на нейтрализацию 1 кг кубового остатка, полученного в процессе регенерации азотной кислоты, необходимо 2,4 кг влажного осадка (1,5 кг в пересчете на сухой).

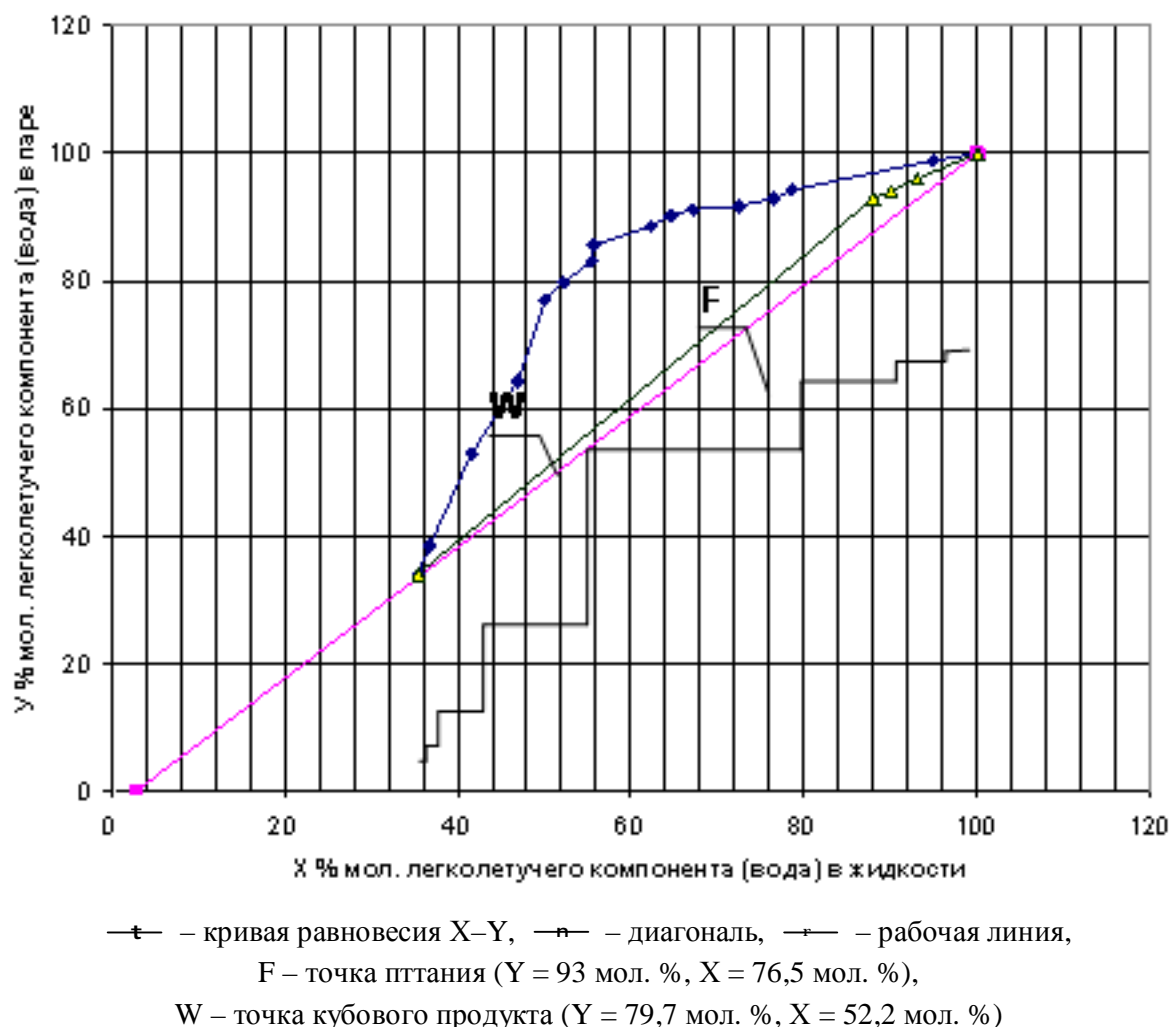


Рис. 2. Диаграмма равновесия между жидкостью и паром по л.л.к. для раствора азотной кислоты и рабочая линия укрепляющей части ректификационной колонны при абсолютном давлении 0,02 МПа

Проведено исследование нейтрализации кубового остатка негашеной известью (CaO). На нейтрализацию 200 г кубового остатка пошло 80 г CaO.

Таким образом, на нейтрализацию 1 кг кубового остатка необходимо 400 г негашеной извести.

Описание технологической схемы производства.

На основании проведенных разработок рекомендуется регенерировать азотную кислоту из отработанных растворов производства циркония по технологической схеме, включающей следующие операции:

- концентрирование до 35 масс. %;
- концентрирование до 56 масс. %;
- ректификация смеси азотной кислоты и воды из вторичных паров выпарных аппаратов с получением 47 % продукционной азотной кислоты;
- сгущение кубового остатка выводимого из второго корпуса;
- доотжим и нейтрализация сгущенной части.

### **Выводы.**

Определены физико-химические свойства исходных, промежуточных и конечных растворов азотной кислоты.

Отработаны режимы концентрирования и перегонки азотной кислоты.

Предложен способ утилизации кубового остатка, методом нейтрализации шламом образующимся на стадии каустификации процесса регенерации отработанного едкого натра.

Степень регенерации рафинатных растворов азотной кислоты составляет 99 %.

**Список литературы:** 1. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Изд. «Мир и Москва», 1968. – 430 с. 2. Кей Дж. Таблицы физических и химических постоянных / Дж. Кей, Т.Лэби. – М.: Государственное изд-во физико-математической литературы, 1962. – 748 с. 3. Симулин Н.А. Справочник азотчика: справочник в 2 т. / [Н.А. Симулин, М.С. Фурман и др.]; под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – Т. 1 – 492 с.

*Поступила в редколлегию 25.03.10*